



18 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 101 35 499 A 1

21 Aktenzeichen: 101 35 499.1
22 Anmeldetag: 20. 7. 2001
43 Offenlegungstag: 30. 1. 2003

51 Int. Cl.⁷:
C 07 C 25/18
C 07 D 307/79
C 07 D 493/04
C 07 C 43/225
C 07 C 49/237
C 07 C 331/16
C 09 K 19/06
G 09 F 9/35
G 02 F 1/137
C 07 C 255/00
C 07 C 323/00
C 07 C 69/00

DE 101 35 499 A 1

// C07C 49/00,69/96

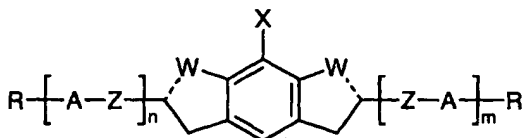
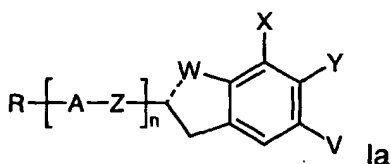
71 Anmelder:
Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

74 Vertreter:
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle, Pagenberg,
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, 68165
Mannheim

72 Erfinder:
Bremer, Matthias, Dr., 64295 Darmstadt, DE;
Heckmeier, Michael, Dr., 64625 Bensheim, DE;
Reiffenrath, Volker, 64380 Roßdorf, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- 54 Indanverbindungen mit negativem Delta-ε
57 Die Erfindung betrifft Indane mit negativem Δε der Formel Ia und Ib



wobei R, A, Z, X, Y, V, W, n und m die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung aufweisen.
Die Verbindungen eignen sich besonders zur Herstellung von VA-TFT-Displays.

DE 101 35 499 A 1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft flüssigkristalline Indanverbindungen mit negativem $\Delta\epsilon$

[0002] Flüssigkristalle haben ein breites Anwendungsfeld gefunden, seitdem vor etwa 30 Jahren die ersten kommerziell anwendbaren flüssigkristallinen Verbindungen aufgefunden wurden. Bekannte Anwendungsgebiete sind insbesondere Anzeigedisplays für Uhren oder Taschenrechner, oder große Anzeigetafeln, wie sie in Bahnhöfen, Flughäfen und Sportarenen verwendet werden. Weitere Anwendungsgebiete sind Displays von tragbaren Computern oder Navigationssystemen sowie Videoapplikationen. Insbesondere für die zuletzt genannten Anwendungen werden hohe Anforderungen an Schaltzeiten und den Kontrast der Abbildungen gestellt.

[0003] Die räumliche Ordnung der Moleküle in einem Flüssigkristall bewirkt, daß viele seiner Eigenschaften richtungsabhängig sind. Von Bedeutung für den Einsatz in Flüssigkristallanzeigen sind dabei insbesondere die Anisotropien im optischen, dielektrischen und elasto-mechanischen Verhalten. Je nachdem, ob die Moleküle mit ihren Längsachsen senkrecht oder parallel zu den beiden Platten eines Kondensators orientiert sind, hat dieser eine andere Kapazität; die Dielektrizitätskonstante ϵ des flüssigen Kristalls ist also für die beiden Orientierungen verschieden groß. Substanzen, deren Dielektrizitätskonstante bei senkrechter Orientierung der Molekül-Längsachsen zu den Kondensatorplatten größer ist als bei paralleler Anordnung, werden als dielektrisch positiv bezeichnet. Die meisten flüssigen Kristalle, die in herkömmlichen Displays Verwendung finden, fallen in diese Gruppe.

[0004] Für die dielektrische Anisotropie spielen sowohl die Polarisierbarkeit des Moleküls als auch permanente Dipolmomente eine Rolle. Beim Anlegen einer Spannung an das Display richtet sich die Längsachse der Moleküle so aus, daß die größere der dielektrischen Konstanten wirksam wird. Die Stärke der Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld hängt dabei von der Differenz der beiden Konstanten ab. Bei kleinen Differenzen sind höhere Schaltspannungen erforderlich als bei großen. Durch Einführen geeigneter polarer Gruppen wie Nitrile (CN-) oder Fluor in die Flüssigkristallmoleküle läßt sich ein weiterer Bereich von Arbeitsspannungen realisieren.

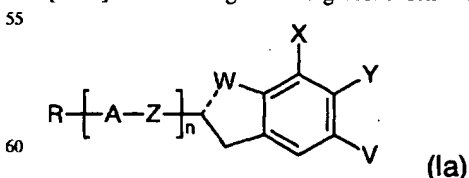
[0005] Bei den in herkömmlichen Flüssigkristallanzeigen verwendeten flüssigkristallinen Molekülen ist das entlang der Moleküllängsachse orientierte Dipolmoment größer als das senkrecht zur Moleküllängsachse orientierte Dipolmoment. Die Orientierung des größeren Dipolmoments entlang der Längsachse des Moleküls bestimmt auch die Orientierung des Moleküls in einer Flüssigkristallanzeige im feldfreien Zustand. Bei den am weitesten verbreiteten TN-Zellen (nach englisch "twisted nematic", verdreht nematic) ist eine nur etwa 5 bis 10 μm dicke flüssigkristalline Schicht zwischen zwei ebenen Glasplatten angeordnet, auf die jeweils eine elektrisch leitende, transparente Schicht aus Zinnoxid oder Indium-Zinnoxid als Elektrode aufgedampft ist. Zwischen diesen Filmen und der flüssigkristallinen Schicht befindet sich eine ebenfalls transparente Orientierungsschicht, die meist aus einem Kunststoff (z. B. Polyimiden) besteht. Sie dient dazu, durch Oberflächenkräfte die Längsachsen der benachbarten kristallinen Moleküle in eine Vorzugsrichtung zu bringen, so daß sie im spannungsfreien Fall einheitlich mit der gleichen Orientierung flach oder mit demselben kleinen Anstellwinkel auf der Innenseite der Displayfläche aufliegen. Auf der Außenseite des Displays sind zwei Polarisationsfolien, die nur linear polarisiertes Licht ein- und austreten lassen, in bestimmten Anordnungen aufgeklebt.

[0006] Mit Flüssigkristallen, bei denen das größere Dipolmoment parallel zur Längsachse des Moleküls orientiert ist, sind bereits sehr leistungsfähige Displays entwickelt worden. Dabei kommen meist Mischungen von 5 bis 20 Komponenten zum Einsatz, um einen ausreichend breiten Temperaturbereich der Mesophase zu erreichen sowie kurze Schaltzeiten und niedrige Schwellenspannungen. Schwierigkeiten bereitet jedoch noch die starke Blickwinkelabhängigkeit bei Flüssigkristallanzeigen, wie sie beispielsweise für Laptops verwendet werden. Die beste Abbildungsqualität läßt sich erreichen, wenn die Fläche des Displays senkrecht zur Blickrichtung des Betrachters steht. Wird das Display relativ zur Betrachtungsrichtung gekippt, verschlechtert sich die Abbildungsqualität unter Umständen drastisch. Für einen höheren Komfort ist man bemüht, den Winkel, um den das Display von der Blickrichtung eines Betrachters verkippt werden kann, möglichst groß zu gestalten. In jüngerer Zeit sind Versuche unternommen worden, zur Verbesserung der Blickwinkelabhängigkeit flüssigkristalline Verbindungen einzusetzen, deren Dipolmoment senkrecht zur Moleküllängsachse größer ist als parallel zur Längsachse des Moleküls. Im feldfreien Zustand sind diese Moleküle also senkrecht zur Glasfläche des Displays orientiert. Dabei konnte eine Verbesserung der Blickwinkelabhängigkeit erreicht werden. Derartige Displays werden als VA-TFT-Displays bezeichnet von englisch "vertical align".

[0007] Die Entwicklung auf dem Gebiet der flüssigkristallinen Materialien ist bei weitem noch nicht abgeschlossen. Zur Verbesserung der Eigenschaften flüssigkristalliner Anzeigeelemente ist man ständig bemüht, neue Verbindungen zu entwickeln, die eine Optimierung derartiger Displays ermöglichen.

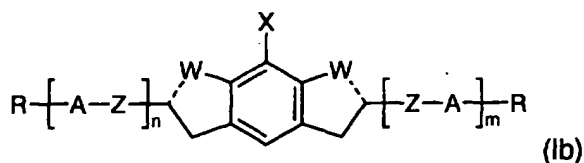
[0008] Aufgabe der Erfindung ist daher, flüssigkristalline Verbindungen mit vorteilhaften Eigenschaften zur Verfügung zu stellen.

[0009] Diese Aufgabe wird gelöst durch Verbindungen der Formel (Ia) oder (Ib)



oder

65



wobei bedeutet

R jeweils unabhängig voneinander einen unsubstituierten, einen einfach durch $-\text{CF}_3$ oder einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkyl- oder Alkoxyrest mit 1 bis 12 C-Atomen, einen Oxaalkyl-, Alkenyl- oder Alkenyloxyrest mit 2 bis 12 C-Atomen oder einen Oxaalkenylrest mit 3 bis 12 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$ oder $-\text{OCO-O}-$ so ersetzt sein können, daß Heteroatome nicht direkt mit einander verknüpft sind,

A jeweils unabhängig voneinander cis- oder trans-1,4-Cyclohexylen, 1,4-Phenylen oder 1,4-Cyclohex-3-enylen, wobei diese Gruppen auch ein- oder zweifach substituiert sein können durch Halogen, insbesondere Fluor, Pseudohalogen,

Z jeweils unabhängig voneinander eine Einfachbindung, eine $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{OCH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$ oder eine $-\text{CF}_2\text{O}-$ Gruppe,

X $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{CN}$, $-\text{NCS}$, $-\text{CF}_3$, $-\text{OCF}_3$, $-\text{OCHF}_2$,

Y, V jeweils unabhängig voneinander eine Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 12 C-Atomen, eine Alkenyl- oder Alkenyloxygruppe mit 2 bis 12 C-Atomen,

W $-\text{CH}_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{C}(\text{O})-$, $-\text{CF}_2-$,

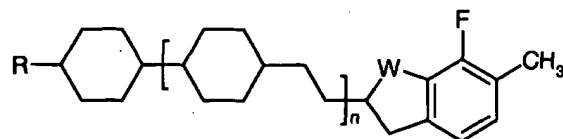
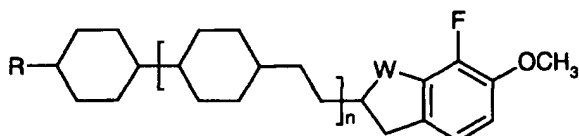
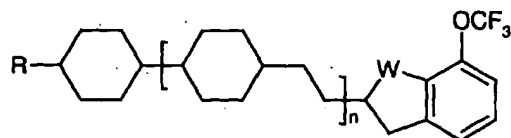
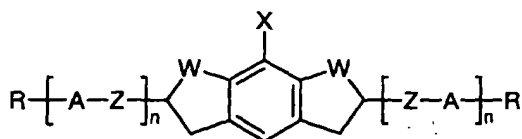
n, m: jeweils unabhängig 0, 1, 2, 3 oder 4

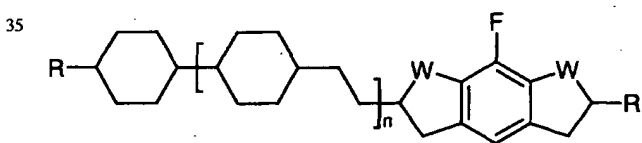
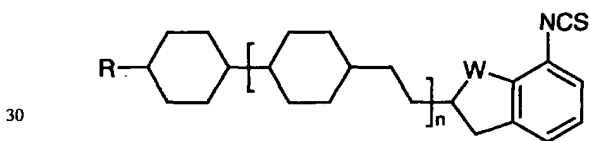
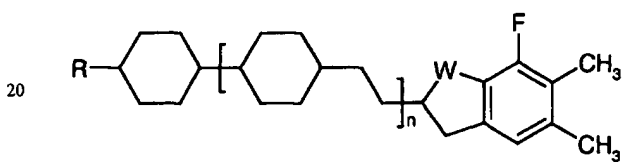
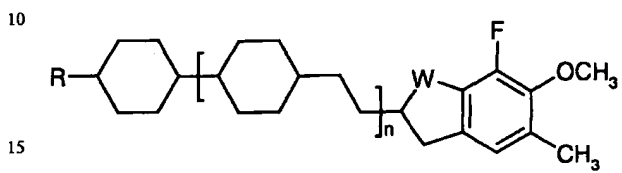
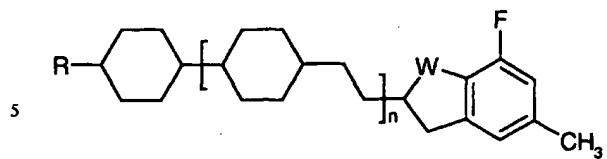
und die gepunktete Linie für eine Einfach- oder eine Doppelbindung steht.

[0010] Die Verbindungen besitzen sämtlich ein negatives Δ und eignen sich daher für eine Verwendung in VA-TFT-Displays. Sie zeigen eine sehr gute Verträglichkeit mit den üblichen, in Flüssigkristallmischungen für Displays verwendeten Substanzen.

[0011] Durch die Substituenten X und W im Indangerüst wird ein Dipolmoment senkrecht zur Moleküllängsachse erzeugt, das gegebenenfalls durch geeignete Substituenten in den Flügeleinheiten ZAZAR weiter verstärkt werden kann. Im feldfreien Zustand richten sich die Verbindungen der Formel I mit ihrer Moleküllängsachse senkrecht zur Glasfläche eines Displays aus.

[0012] Als besonders geeignet haben sich die im folgenden aufgeführten Gruppen von Verbindungen gezeigt, wobei W, A, Z, R, n und m die oben angegebene Bedeutung aufweisen.





[0013] Insbesondere geeignet sind die folgenden Verbindungen

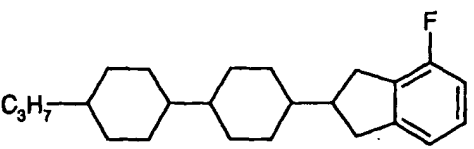
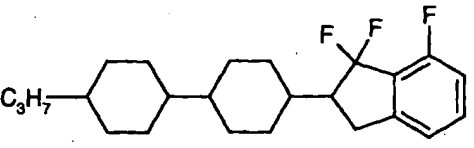
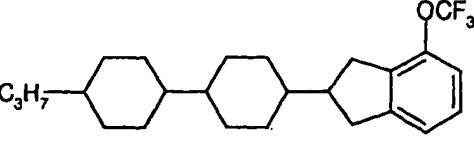
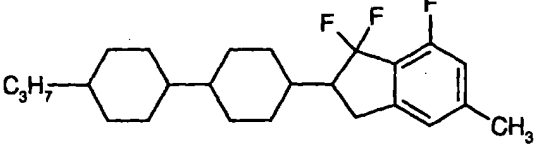
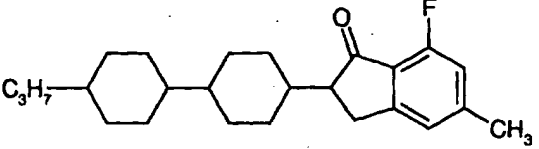
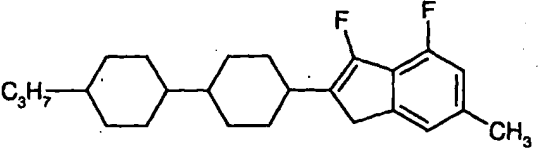
45

50

55

60

65

	-0,1	5
	-4,4	10
	-0,3	15
	-4,9	20
	-6,4	25
	-2,2	30

35

40

45

50

55

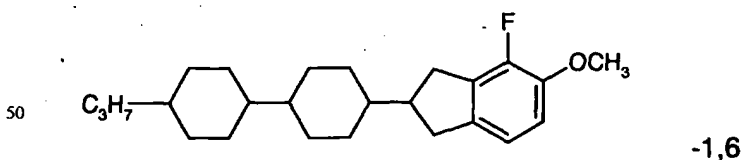
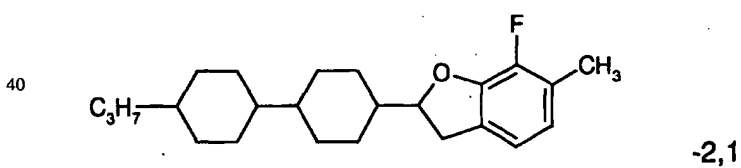
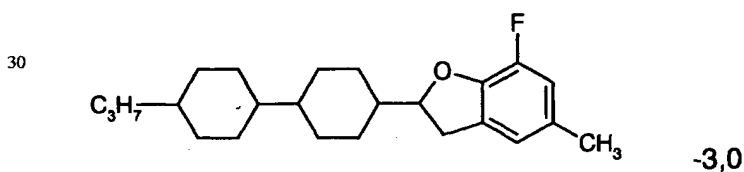
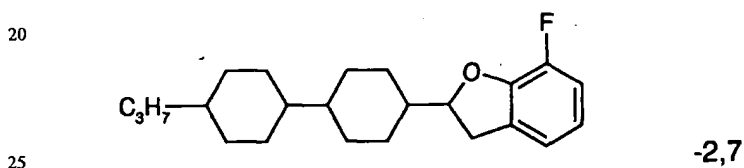
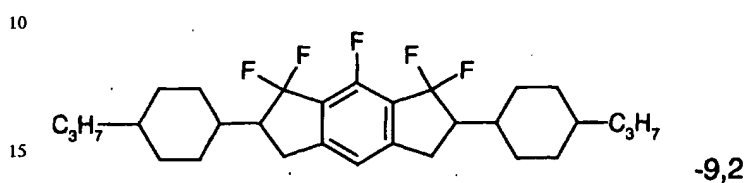
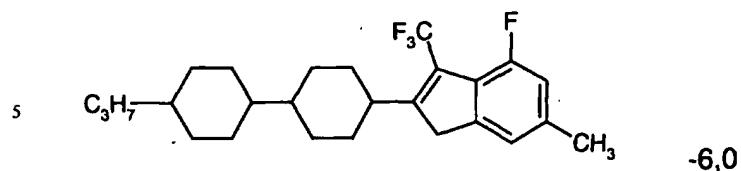
60

65

70

75

80



[0014] Bei diesen Verbindungen sind jeweils die berechneten Werte für Δ angegeben.

55 [0015] Die Verbindungen der Formel (I) werden nach an sich bekannten Methoden dargestellt, wie sie in der Literatur (z. B. in den Standardwerken wie Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart) beschrieben sind und zwar unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind. Dabei kann man von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

[0016] Die Ausgangsstoffe können gewünschtenfalls auch in situ gebildet werden, derart, daß man sie aus dem Reaktionsgemisch nicht isoliert, sondern sofort weiter zu den Verbindungen der Formel (I) umsetzt.

60 [0017] Eine beispielhafte Synthese ist im folgenden dargestellt. Die Synthese kann durch die Wahl geeigneter Ausgangsprodukte an die jeweils gewünschten Verbindungen der Formel (I) angepaßt werden.

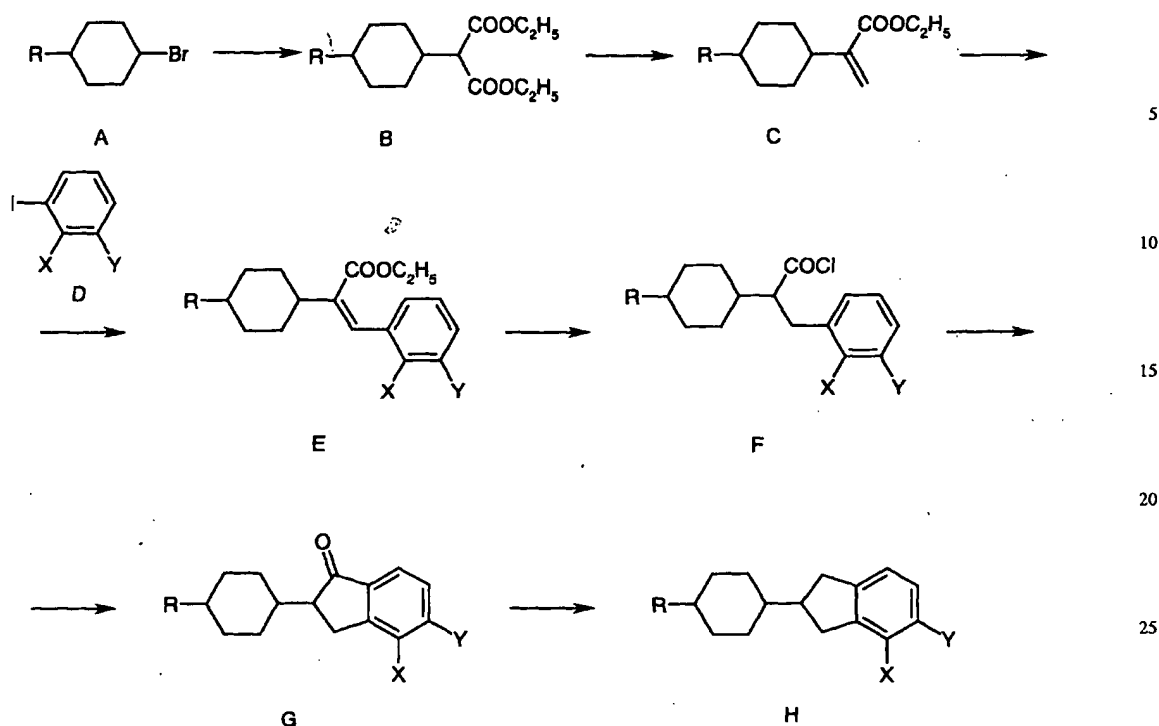


Abb. 1

[0018] Ausgehend vom Bromderivat A wird durch Umsetzung mit Natriummalonat der Malonsäureester B erhalten. Dieser wird zunächst verseift und decarboxyliert, anschließend wird mit Formaldehyd und N-Methylanilin eine Methylen-
 35 lengruppierung eingeführt unter Erhalt der Verbindung C. Unter Palladiumkatalyse erfolgt unter Ausbildung einer Kohlenstoffbindung die Anknüpfung der aromatischen Verbindung D zur Verbindung E. Die Doppelbindung wird katalytisch mit H_2/Pd hydriert, anschließend der Ester verseift und die erhaltene Carbonsäure mit Thionylchlorid in das Säurechlorid F überführt. Die Ringschlußreaktion erfolgt dann unter Katalyse durch $AlCl_3$ zur Verbindung G. Diese kann dann gegebenenfalls in weitere Derivate überführt werden, indem die Gruppe W modifiziert wird. So kann die Carbonylgruppe durch katalytische Hydrierung in das Indan H überführt werden. Weitere Möglichkeiten zur Variation der Gruppe W sind
 40 in Abb. 2 dargestellt.

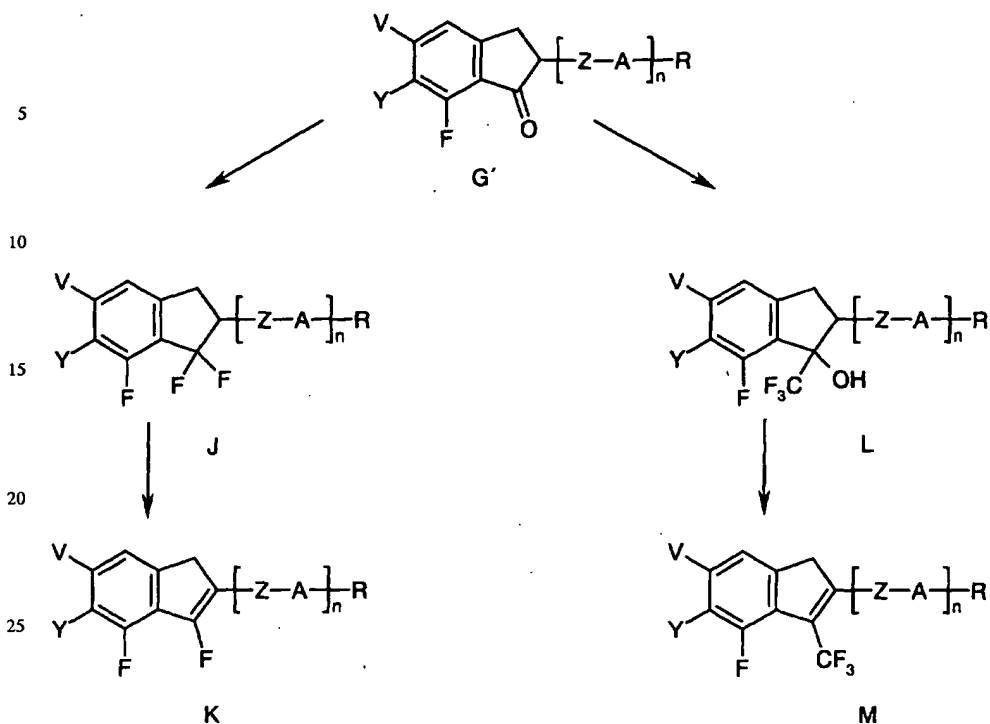


Abb. 2

[0019] Ausgehend von der Ketoverbindung G' wird durch Fluorierung mit einem geeigneten Fluorierungsmittel, wie DAST, die Difluorverbindung J erhalten, aus der dann gegebenenfalls mit einer starken Base wie Kalium-tert.-butylat Fluorwasserstoff abgespalten werden kann zur Darstellung der Verbindung K. Durch Umsetzung mit $F_3CSi(CH_3)_3$ und anschließender Behandlung mit KF/CH_3OH kann eine Trifluormethylgruppe in das Molekül eingeführt werden (L). Anschließend wird mit $SOCl_2$ /Pyridin zur Verbindung M dehydratisiert.

[0020] Weitere Möglichkeiten zur Ausbildung des Indangerüsts sind in Abb. 3 dargestellt.

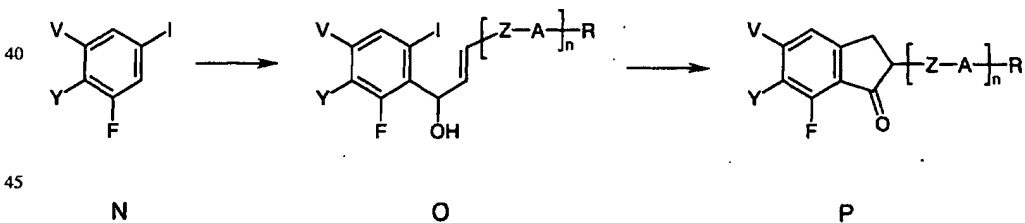


Abb. 3

[0021] Ausgehend von dem geeignet substituierten Iodbenzolderivat N wird zunächst bei tiefer Temperatur mit einer starken Base, wie LDA, deprotoniert und anschließend mit einem geeigneten Acroleinderivat zum Alkohol O umgesetzt. Der Ringschluß zur Verbindung P erfolgt anschließend durch Heck-Reaktion.

[0022] Erfindungsgemäße Benzofurane und Dihydrobenzofurane können gemäß der in Abb. 4 dargestellten allgemeinen Reaktionsfolge dargestellt werden.

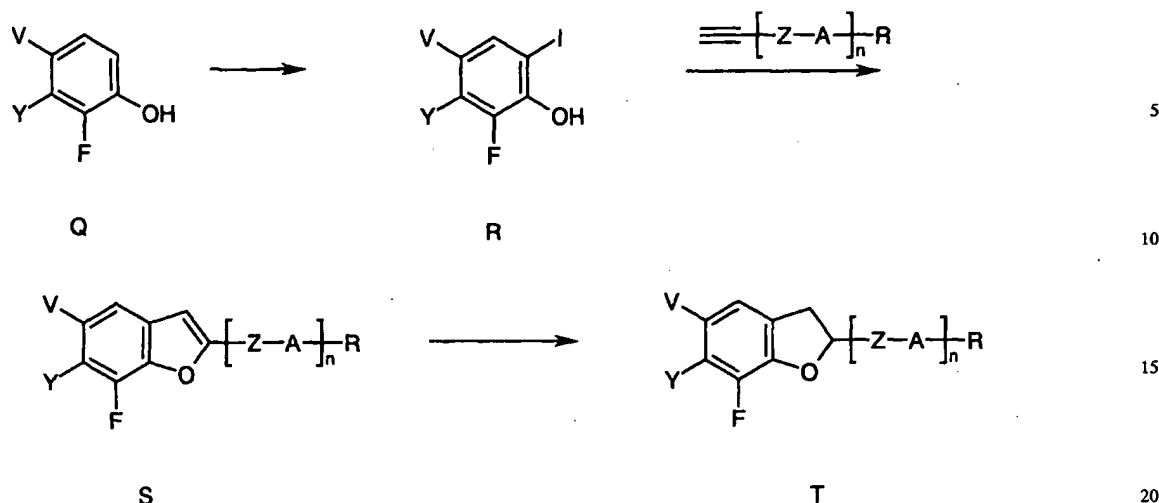


Abb. 4

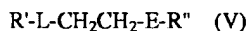
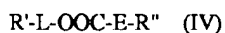
[0023] Ausgehend vom Phenolderivat Q wird zunächst durch Umsetzung mit Iod unter Wirkung einer schwachen Base eine Iodgruppe unter Erhalt der Verbindung R eingeführt. Anschließend erfolgt Ringschluß durch Umsetzung mit einem geeigneten Acetylderivat unter Katalyse durch eine Palladium(II)-Verbindung, wie Palladium(II)acetat zum Benzofuranderivat S. Dieses kann dann durch katalytische Hydrierung an Palladium/Kohle zum Dihydrobenzofuranderivat T hydriert werden.

[0024] Die dargestellten Reaktionen sind nur als beispielhaft aufzufassen. Der Fachmann kann entsprechende Variationen der vorgestellten Synthesen vornehmen sowie auch andere geeignete Synthesewege beschreiten, um Verbindungen der Formel (I) zu erhalten.

[0025] Wie bereits erwähnt, können die Verbindungen der Formel (I) zur Herstellung flüssigkristalliner Mischungen verwendet werden. Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein flüssigkristallines Medium mit mindestens zwei flüssigkristallinen Verbindungen, umfassend mindestens eine Verbindung der Formel (I).

[0026] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch flüssigkristalline Medien enthaltend neben einer oder mehreren erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als weitere Bestandteile 2 bis 40, insbesondere 4 bis 30 Komponenten. Ganz besonders bevorzugt enthalten diese Medien neben einer oder mehreren erfindungsgemäßen Verbindungen 7 bis 25 Komponenten. Diese weiteren Bestandteile werden vorzugsweise ausgewählt aus nematischen oder nematogenen (monotropen oder isotropen) Substanzen, insbesondere Substanzen aus den Klassen der Azoxybenzole, Benzylidenaniline, Biphenyle, Terphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylbenzoate, Cyclohexancarbonsäurephenyl- oder -cyclohexylester, Phenyl- oder Cyclohexylester der Cyclohexylbenzoesäure, Phenyl- oder Cyclohexylester der Cyclohexylcyclohexancarbonsäure, Cyclohexylphenylester der Benzoessäure, der Cyclohexancarbonsäure, bzw. der Cyclohexylcyclohexancarbonsäure, Phenylcyclohexane, Cyclohexylbiphenyle, Phenylcyclohexylcyclohexane, Cyclohexylcyclohexane, Cyclohexylcyclohexylcyclohexane, 1,4-Biscyclohexylbenzole, 4,4'-Bis-cyclohexylbiphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylpyrimidine, Phenyl- oder Cyclohexylpyridine, Phenyl- oder Cyclohexyldioxane, Phenyl- oder Cyclohexyl-1,3-dithiane, 1,2-Diphenylethane, 1,2-Dicyclohexylethane, 1-Phenyl-2-cyclohexylethane, 1-Cyclohexyl-2-(4-phenylcyclohexyl)-ethane, 1-Cyclohexyl-2-biphenylethane, 1-Phenyl-2-cyclohexylphenylethane, gegebenenfalls halogenierten Stilbene, Benzylphenylether, Tolane und substituierten Zimtsäuren. Die 1,4-Phenylgruppen in diesen Verbindungen können auch fluoriert sein.

[0027] Die wichtigsten als weitere Bestandteile erfindungsgemäßer Medien in Frage kommenden Verbindungen lassen sich durch die Formeln (II), (III), (IV), (V) und (VI) charakterisieren:



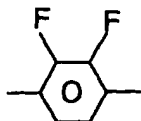
[0028] In den Formeln (II), (III), (IV), (V) und (VI) bedeuten L und E, die gleich oder verschieden sein können, jeweils unabhängig voneinander einen bivalenten Rest aus der aus -Phe-, -Cyc-, -Phe-Phe-, -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -Pyr-, -Dio-, -G-Phe- und -G-Cyc- sowie deren Spiegelbilder gebildeten Gruppe, wobei Phe unsubstituiertes oder durch Fluor substituiertes 1,4-Phenyl, Cyc trans-1,4-Cyclohexyl oder 1,4-Cyclohexyl, Pyr Pyrimidin-2,5-diyl oder Pyridin-2,5-diyl, Bio 1,3-Dioxan-2,5-diyl und G 2-(trans-1,4-Cyclohexyl)-ethyl, Pyrimidin-2,5-diyl, Pyridin-2,5-diyl oder 1,3-Dioxan-2,5-diyl bedeuten.

[0029] Vorzugsweise ist einer der Reste L und E Cyc oder Phe. E ist vorzugsweise Cyc, Phe oder Phe-Cyc. Vorzugs-

weise enthalten die erfindungsgemäßen Medien eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln (II), (III), (IV), (V) und (VI), worin L und E ausgewählt sind aus der Gruppe Cyc und Phe und gleichzeitig eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln (II), (III), (IV), (V) und (VI), worin einer der Reste L und E ausgewählt ist aus der Gruppe Cyc und Phe und der andere Rest ausgewählt ist aus der Gruppe -Phe-Phe-, -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -G-Phe- und -G-Cyc-, und gegebenenfalls eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln (II), (III), (IV), (V) und (VI), worin die Reste L und E ausgewählt sind aus der Gruppe -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -G-Phe- und -G-Cyc-.

[0030] R' und R" bedeuten in einer kleineren Untergruppe der Verbindungen der Formeln (II), (III), (IV), (V) und (VI) jeweils unabhängig voneinander Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, Alkenyloxy oder Alkanoyloxy mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen. Im Folgenden wird diese kleinere Untergruppe Gruppe A genannt und die Verbindungen werden mit den Teilformeln (IIa), (IIIa), (IVa), (Va) und (VIa) bezeichnet. Bei den meisten dieser Verbindungen sind R' und R" voneinander verschieden, wobei einer dieser Reste meist Alkyl, Alkenyl, Alkoxy oder Alkoxyalkyl ist.

[0031] In einer anderen als Gruppe B bezeichneten kleineren Untergruppe der Verbindungen der Formeln (II), (III), (IV), (V) und (VI) bedeutet E



[0032] In den Verbindungen der Gruppe B, die mit den Teilformeln (IIb), (IIIb), (IVb), (Vb) und (VIb) bezeichnet werden, haben R' und R" die bei den Verbindungen der Teilformeln (IIa) bis (VIa) angegebene Bedeutung und sind vorzugsweise Alkyl, Alkenyl, Alkoxy oder Alkoxyalkyl.

[0033] In einer weiteren kleineren Untergruppe der Verbindungen der Formeln (II), (III), (IV), (V) und (VI) bedeutet R" -CN; diese Untergruppe wird im Folgenden als Gruppe C bezeichnet und die Verbindungen dieser Untergruppe werden entsprechend mit Teilformeln (IIc), (IIIc), (IVc), (Vc) und (VIc) beschrieben. In den Verbindungen der Teilformeln (IIc), (IIIc), (IVc), (Vc) und (VIc) hat R' die bei den Verbindungen der Teilformeln (IIa), (IIIa), (IVa), (Va) und (VIa) angegebene Bedeutung und ist vorzugsweise Alkyl, Alkoxy oder Alkenyl.

[0034] Neben den bevorzugten Verbindungen der Gruppen A, B und C sind auch andere Verbindungen der Formeln (II), (III), (IV), (V) und (VI) mit anderen Varianten der vorgesehenen Substituenten gebräuchlich. All diese Substanzen sind nach literaturbekannten Methoden oder in Analogie dazu erhältlich.

[0035] Die erfindungsgemäßen Medien enthalten neben erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise eine oder mehrere Verbindungen, welche ausgewählt werden aus der Gruppe A und/oder Gruppe B und/oder Gruppe C. Die Massenanteile der Verbindungen aus diesen Gruppen an den erfindungsgemäßen Medien sind vorzugsweise

Gruppe A: 0 bis 90%, vorzugsweise 20 bis 90%, insbesondere 30 bis 90%

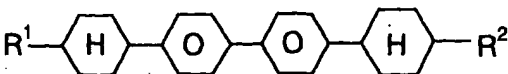
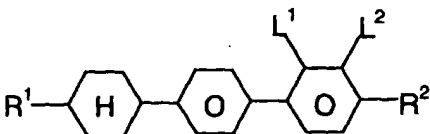
Gruppe B: 0 bis 80%, vorzugsweise 10 bis 80%, insbesondere 10 bis 70%

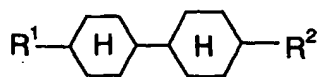
Gruppe C: 0 bis 80%, vorzugsweise 5 bis 80%, insbesondere 5 bis 50%

wobei die Summe der Massenanteile der in den jeweiligen erfindungsgemäßen Medien enthaltenen Verbindungen aus den Gruppen A und/oder B und/oder C vorzugsweise 5 bis 90% und insbesondere 10 bis 90% beträgt.

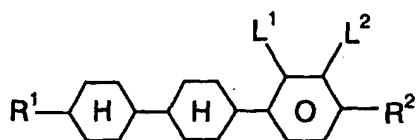
[0036] Die erfindungsgemäßen Medien enthalten vorzugsweise 1 bis 40%, insbesondere vorzugsweise 5 bis 30% an erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I). Weiterhin bevorzugt sind Medien, enthaltend mehr als 40%, insbesondere 45 bis 90% an erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I). Die Medien enthalten vorzugsweise drei, vier oder fünf erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (I).

[0037] Beispiele für die Verbindungen der Formeln (II), (III), (IV), (V) und (VI) sind die nachstehend aufgeführten Verbindungen:

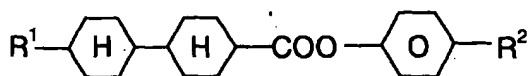




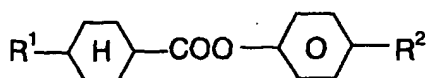
5



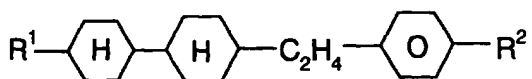
10



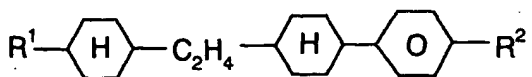
15



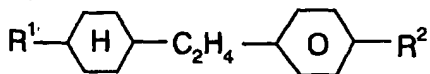
20



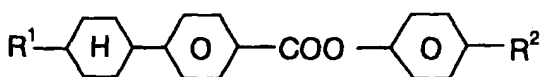
25



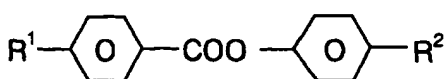
30



35



40



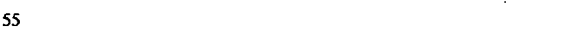
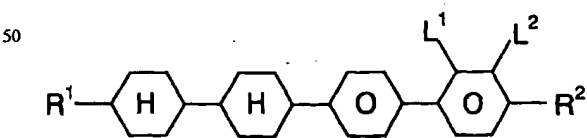
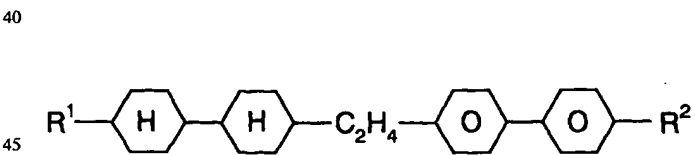
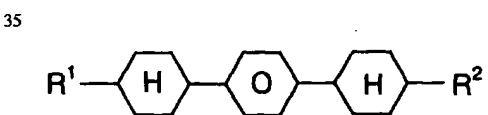
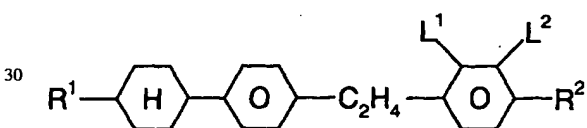
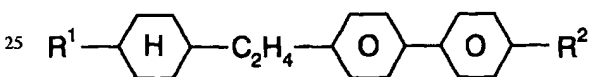
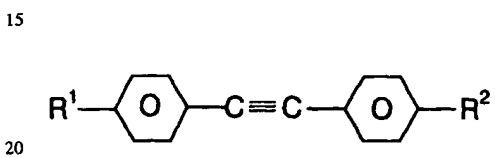
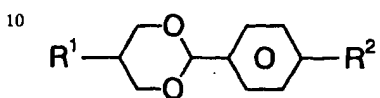
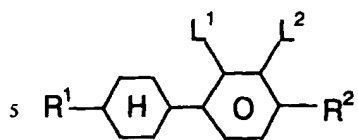
45

50

55

60

65

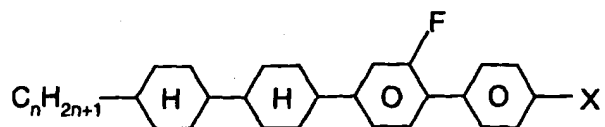


50

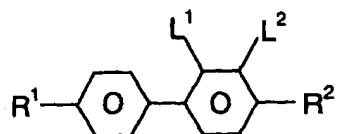
55

60

65



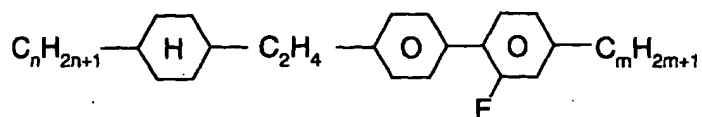
5



10

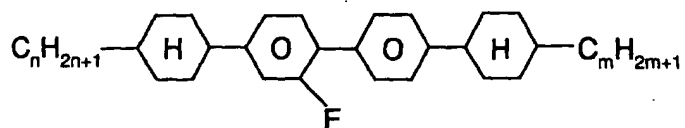
mit $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ oder $\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$ mit $n = 1-8$
und
 $\text{L}^1, \text{L}^2 = \text{H}$ oder F ,

15

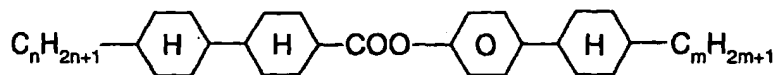


20

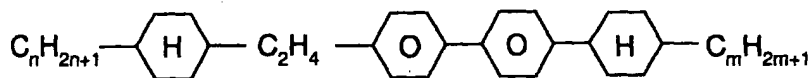
25



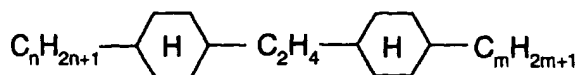
30



35



40



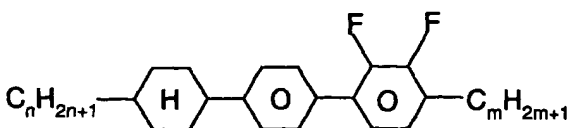
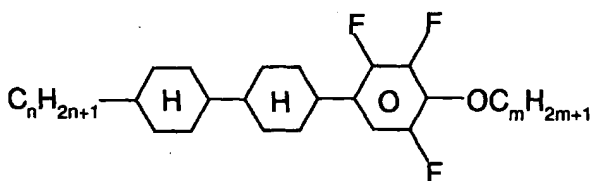
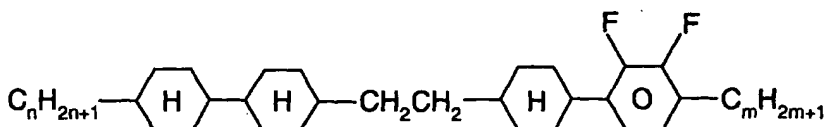
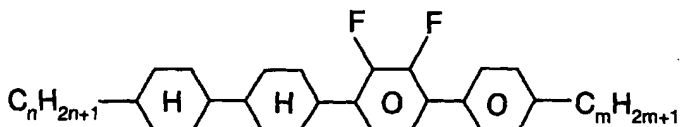
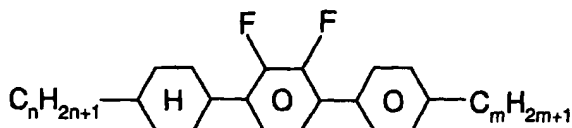
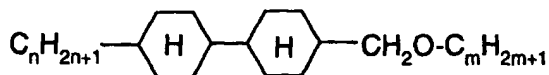
45

50

55

60

65



mit $m, n = 1-8$

[0038] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Medien erfolgt in an sich üblicher Weise. In der Regel werden die Komponenten ineinander gelöst, zweckmäßig bei erhöhter Temperatur. Durch geeignete Zusätze können die flüssigkristallinen Phasen nach der Erfindung so modifiziert werden, dass sie in allen bisher bekannt gewordenen Arten von Flüssigkristallanzeigeelementen verwendet werden können. Derartige Zusätze sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur ausführlich beschrieben (H. Kelker/R. Hatz, Handbook of Liquid Crystals, Verlag Chemie, Weinheim, 1980). Beispielsweise können pleochroitische Farbstoffe zur Herstellung farbiger Guest-Host-Systeme oder Substanzen zur Veränderung der dielektrischen Anisotropie, der Viskosität und/oder der Orientierung der nematischen Phasen zugesetzt werden.

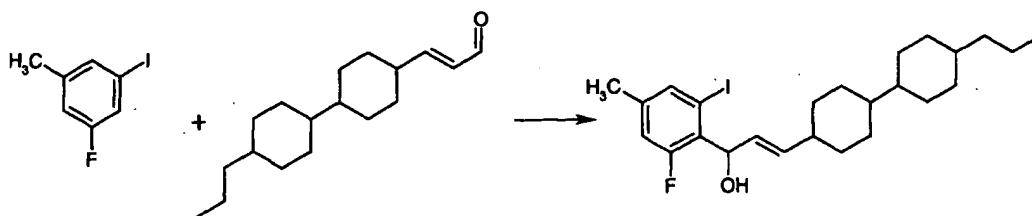
[0039] Die Verbindungen der Formel (I) eignen sich wegen ihres negativen $\Delta \cdot$ für eine Verwendung in VA-TFT-Displays. Gegenstand der Erfindung ist daher auch eine elektrooptische Flüssigkristallanzeige, enthaltend ein erfindungsgemäßes flüssigkristallines Medium.

[0040] Die Erfindung wird anhand von Beispielen näher erläutert:

Beispiele

Beispiel 1

1-(2-Fluoro-6-iodo-4-methyl-phenyl)-3-(4'-propyl-bicyclohexyl-4-yl)-prop-2-en-1-ol

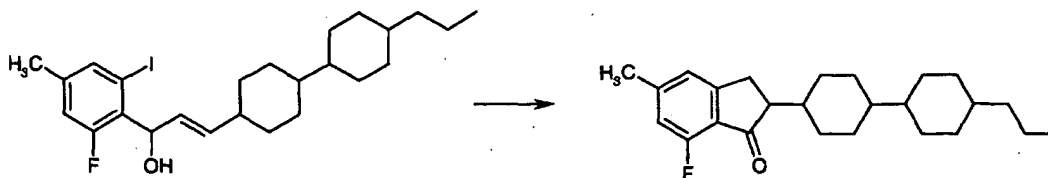


[0041] 31,1 g (0,22 mol) 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin werden in 350 ml Tetrahydrofuran vorgelegt und auf -20°C gekühlt. Bei dieser Temperatur werden 135 ml 1,6 M Butyllithium in Hexan (0,22 mol) zugetropft. Es wird auf -18°C gekühlt und bei dieser Temperatur 47,2 g (0,2 mol) 1-Fluor-3-iod-5-methylbenzol zugetropft. Man läßt eine Stunde bei -80°C nachrühren und gibt dann 52,5 g (0,2 mol) 3-(4'-Propyl-bicyclohexyl-4-yl)propenal zum Reaktionsgemisch. Man läßt auf 0°C aufwärmen, arbeitet nach Hydrolyse mit Wasser und verdünnter Salzsäure wie üblich auf.

Ausbeute 75 g (75% d. Th.)

Beispiel 2

7-Fluor-5-methyl-2-(4'-propyl-bicyclohexyl-4-yl)-indan-1-on



[0042] 75 g (0,15 mol) 1-(2-Fluor-6-iodo-4-methyl-phenyl)-2-(4'-propylbicyclohexyl-4-yl)-prop-2-en-1-ol, 50 ml Triethylamin, 400 mg Palladium(II)acetat (1,8 mmol) und 960 mg (3,7 mmol) Triphenylphosphin werden in 200 ml Acetonitril gelöst und über Nacht unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird in der üblichen Weise aufgearbeitet.

Ausbeute 44,5 g (80% d. Th.)

Beispiel 3

4-Propyl-4'-(1,1,7-trifluoro-5-methyl-indan-2-yl)-bicyclohexyl



[0043] 44,5 g (0,12 mol) 7-Fluor-5-methyl-2-(4'-propyl-bicyclohexyl-4-yl)-indan-1-on werden in 400 ml Dichlormethan gelöst und bei Raumtemperatur mit 40 ml (0,3 mol) Diethylaminoschwefeltrifluorid versetzt. Nach Beendigung der Reaktion wird in üblicher Weise aufgearbeitet.

Ausbeute 33,5 g (71% d. Th.)

Beispiel 4

4'-(3,4-Difluoro-6-methyl-1H-inden-2-yl)-4-propyl-bicyclohexyl

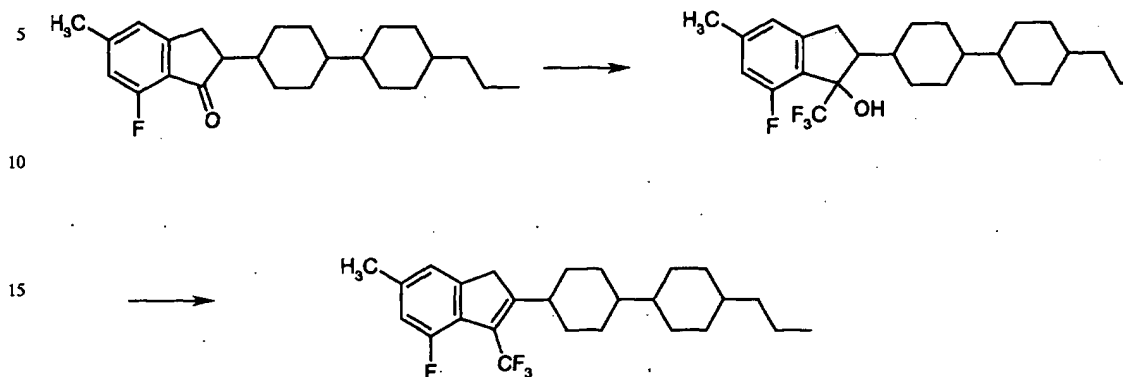


[0044] 10,0 g (0,025 mol) 4-Propyl-4'-(1,1,7-trifluoro-5-methyl-indan-2-yl)-bicyclohexyl werden bei 60°C mit 5,6 g Kalium-tert.-butylat in 200 ml Tetrahydrofuran 6 Stunden gerührt. Anschließend wird in üblicher Weise aufgearbeitet.

Ausbeute 5,9 g (63% d. Th.)

Beispiel 5

4'-(4-Fluoro-6-methyl-3-trifluoromethyl-1H-inden-2-yl)-4-propyl-bicyclohexyl

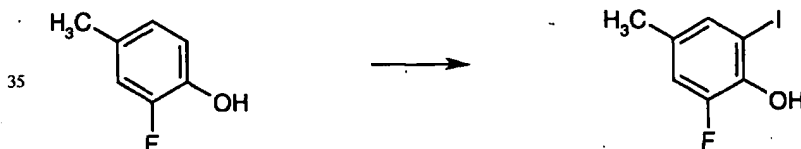


20 [0045] 8,5 g (0,023 mol) 7-Fluor-5-methyl-2-(4'-propyl-bicyclohexyl-4-yl)-indan-1-on werden in 50 ml Tetrahydrofuran gelöst und auf 0°C abgekühlt. Nun werden 3,7 ml (0,025 mol) Trifluormethyltrimethylsilan zugegeben. Es werden 0,1 ml Tetrabutylammoniumfluorid (1 M Lösung in THF) zugegeben. Nach Beendigung der Reaktion wird in üblicher Weise aufgearbeitet und das Produkt anschließend in 40 ml Methanol aufgenommen, mit 200 mg Kaliumfluorid versetzt und 10 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Das entstandene Carbinol wird in 30 ml Pyridin gelöst und tropfenweise mit 1,7 ml (0,024 mol) Thionylchlorid versetzt. Die Mischung wird für 10 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend in üblicher Weise aufgearbeitet.

25 Ausbeute 6,9 g (71% d. Th.)

Beispiel 6

2-Iod-4-methyl-6-fluorphenol

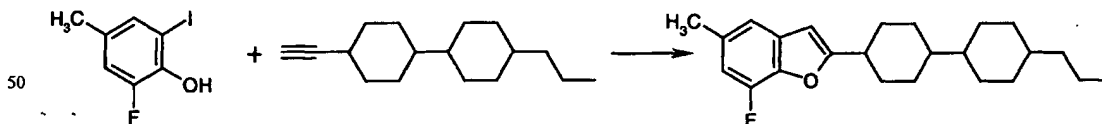


40 [0046] 55,5 g (0,44 mol) 2-Fluor-4-methylphenol und 120,3 g (0,87 mol) Kaliumcarbonat werden in 275 ml Wasser gelöst und auf 5°C gekühlt. Dann werden portionsweise 127,5 g Iod (0,5 mol) eingetragen. Nach Beendigung der Reaktion wird in üblicher Weise aufgearbeitet.

Ausbeute 86,5 g (78% d. Th.)

Beispiel 7

7-Fluor-5-methyl-2-(4'-propyl-bicyclohexyl-4-yl)-benzofuran



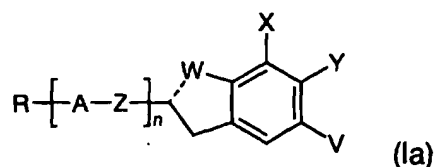
55 [0047] 50,5 g (0,2 mol) 2-Iod-4-methyl-6-fluorphenol, 4,2 g (6 mmol) Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid, 1,2 g (6,3 mmol) Kupfer(I)iodid, 40,5 g (0,4 mol) Triethylamin werden in 200 ml Dimethylformamid vorgelegt und bei Raumtemperatur 46,5 g (0,2 mol) 4'-propyl-bicyclohexylacetylen, gelöst in Dimethylformamid, zugetropft. Man läßt eine Stunde bei Raumtemperatur und 2 Stunden bei 40°C nachrühren. Anschließend wird in üblicher Weise aufgearbeitet.

Ausbeute 38,5 g (54% d. Th.)

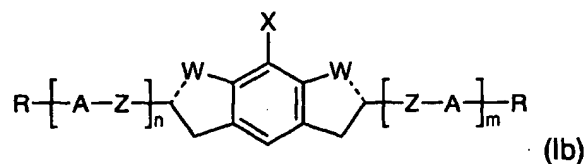
60 [0048] Durch Hydrieren bei Normaldruck unter Verwendung von Palladium auf Kohle (10%) kann die Verbindung zum Dihydrobenzofuran umgesetzt werden.

Patentansprüche

1. Indane mit negativem Δ der Formel (Ia) oder (Ib)



oder



wobei bedeutet

R jeweils unabhängig voneinander einen unsubstituierten, einen einfach durch $-\text{CF}_3$ oder einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkyl- oder Alkoxyrest mit 1 bis 12 C-Atomen, einen Oxaalkyl-, Alkenyl- oder Alkenyloxyrest mit 2 bis 12 C-Atomen oder einen Oxaalkenylrest mit 3 bis 12 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$ oder $-\text{OCO-O}-$ so ersetzt sein können, daß Heteroatome nicht direkt mit einander verknüpft sind,

20

A jeweils unabhängig voneinander cis- oder trans-1,4-Cyclohexylen, 1,4-Phenylen oder 1,4-Cyclohex-3-enylen, wobei diese Gruppen auch ein- oder zweifach substituiert sein können durch Halogen, insbesondere Fluor, Pseudohalogen,

25

Z jeweils unabhängig voneinander eine Einfachbindung, eine $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{O}-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{O}-$ oder eine $-\text{CF}_2-\text{O}-$ Gruppe,

X $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{CN}$, $-\text{NCS}$, $-\text{CF}_3$, $-\text{OCF}_3$, $-\text{OCHF}_2$,

Y, V jeweils unabhängig voneinander eine Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 12 C-Atomen, eine Alkenyl- oder Alkenyloxygruppe mit 2 bis 12 C-Atomen,

30

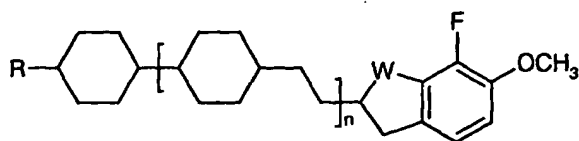
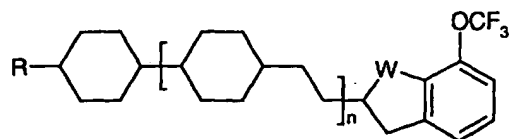
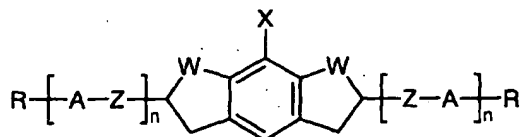
W $-\text{CH}_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{C}(\text{O})-$, $-\text{CF}_2-$,

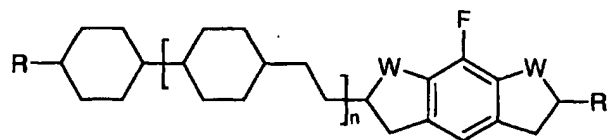
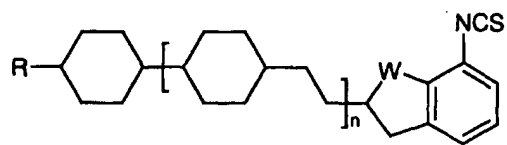
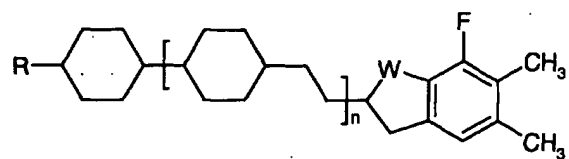
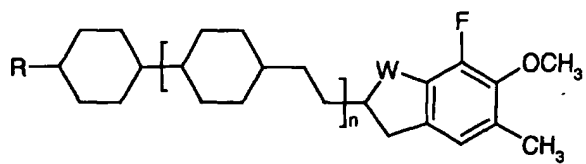
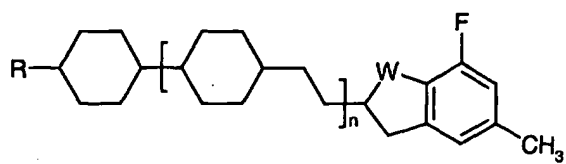
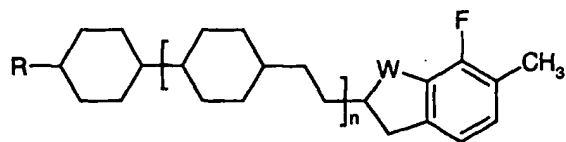
n, m jeweils unabhängig 0, 1, 2, 3 oder 4

und die gepunktete Linie für eine Einfach- oder eine Doppelbindung steht.

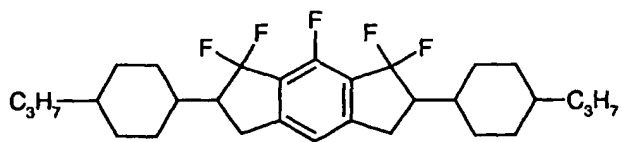
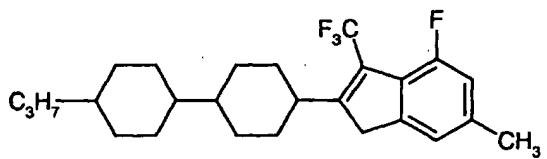
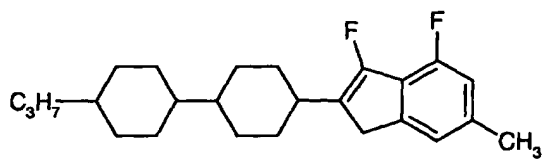
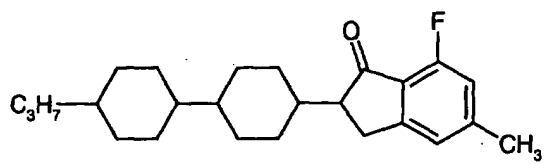
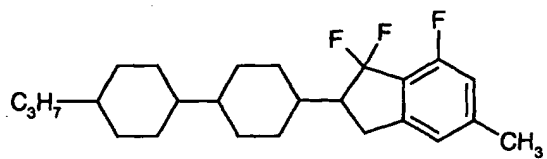
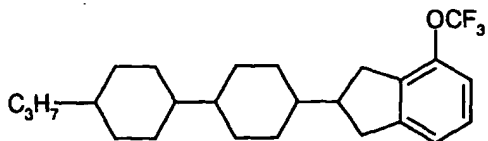
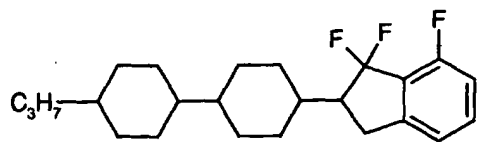
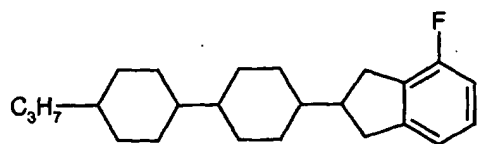
2. Indane nach Anspruch 1:

35

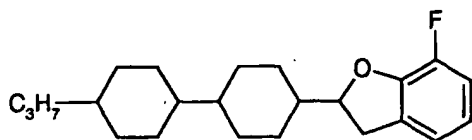




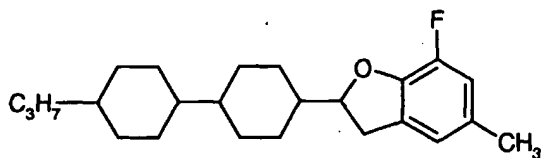
50 3. Indane nach Anspruch 1:



5

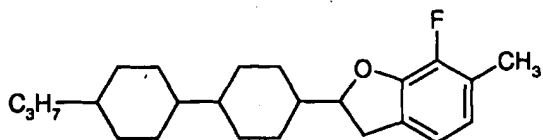


10

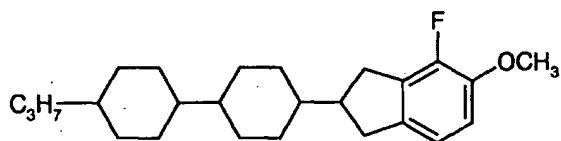


15

20



25



30

4. Flüssigkristallines Medium mit mindestens zwei flüssigkristallinen Verbindungen umfassend mindestens eine Verbindung der Formel (I).

5. Elektrooptische Flüssigkristallanzeige, enthaltend ein flüssigkristallines Medium nach Anspruch 4.

35

40

45

50

55

60

65